

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-161800

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 07-317988

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1995

(72)Inventor : ANZAI KAZUO

YAJIMA SUMITOMO

MITSUISHI IWAO

MIYAMOTO SHINICHI

(54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily synthesize a lithium manganese spinel in a short time when Li becomes excessive since the blending ratio of lithium salt and manganese salt does not fall in a theoretical value.

SOLUTION: This manufacturing method is provided with a positive electrode containing a lithium manganese composite oxide having a spinel type crystal structure, a negative electrode and nonaqueous electrolyte, and charging discharging is performed by injection-separation of a lithium ion between the positive electrode and the negative electrode. In this case, the lithium manganese composite oxide of the positive electrode is synthesized by baking it after lithium salt and manganese salt are held at a temperature in a range of 490 to 550° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161800

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	4/04			4/04
	10/40			10/40
				C
				A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-317988	(71) 出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月6日	(72) 発明者	安斎 和雄 東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	矢嶋 住智 東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	三石 巖 東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝電池株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム塩とマンガン塩との配合比が理論値を外れたし、過多になった際のリチウムマンガンスピネルの合成を簡単に、かつ短時間で行うことができ、高容量なリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 スピネル型の結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、前記正極と前記負極間におけるリチウムイオンの挿入・離脱によって充放電を行うリチウム二次電池の製造方法において、前記正極のリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム塩およびマンガン塩を490～550℃の範囲内の温度に保持した後、焼成することにより合成されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スピネル型の結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、前記正極と前記負極間におけるリチウムイオンの挿入・離脱によって充放電を行うリチウム二次電池の製造方法において、

前記正極のリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム塩およびマンガン塩を490～550℃の範囲内の温度に保持した後、焼成することにより合成されることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記リチウム塩は炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物および硝酸リチウム水和物から選ばれる1種以上からなると共に、前記マンガン塩は電解二酸化マンガ（EMD）、化学二酸化マンガ（CMD）、三酸化二マンガ（ Mn_2O_3 ）、炭酸マンガ、硝酸マンガ、水酸化マンガおよびシュウ酸マンガから選ばれる1種以上からなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項3】 焼成温度は750～850℃の範囲内にすることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項4】 保持温度は490～520℃の範囲内にすることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項5】 前記リチウム塩と前記マンガ塩は、これらの塩を酸化リチウム（ Li_2O ）、二酸化マンガ（ MnO_2 ）にそれぞれ換算した際のモル比 Li_2O/MnO_2 が1/4よりも大きく、かつ1.3/4以下になるように配合することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は正極活物質の合成方法を改良したリチウム二次電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオンの挿入・離脱の電池反応を利用する形式の高容量なリチウム二次電池の開発が盛んに行われている。このリチウム二次電池の正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物が実用化されているが、コバルトは資源的に限られており、またコストも高いため、資源的に豊富で、かつ低コストのマンガを用いたリチウムマンガン複合酸化物の開発が活発に行われている。

【0003】前記リチウムマンガン複合酸化物のうち定比組成の $LiMn_2O_4$ で表される結晶構造がスピネル型に属するものは、多量のリチウムイオンを吸蔵放出するため、前記 $LiMn_2O_4$ を含む正極は高容量になり、有用である。

【0004】前記 $LiMn_2O_4$ は、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、水酸化リチウム（ $LiOH$ ）、硝酸リチウムなどのリチウム塩と、電解二酸化マンガ、化学二酸化マンガ、三酸化二マンガ（ Mn_2O_3 ）などのマンガ塩とを酸化物 Li_2O 、 MnO_2 にそれぞれ換算した際のモル比が1:4になるように混合し、これを800～900℃で焼成することによって作製される。

また、Mat. Res. Bull.; vol. 19, 179～187頁（1984）には、M. M. Thackerayらが Mn_2O_3 と Li_2CO_3 とを酸化物換算でのモル比が4:3になるように混合し、これを650℃の空气中で8時間加熱した後、900℃で24時間加熱することによって $LiMn_2O_4$ を合成したことが記載されている。

【0005】しかしながら、これらの方法では、リチウム塩とマンガ塩とのモル比が前記範囲を外れて Li 過多の組成になると、リチウムイオンの挿入・離脱が不可能な組成式 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ で表される複合酸化物が第2成分として生成しやすくなるため、正極の充放電容量が低下するという問題点がある。

【0006】このようなことから、Journal of Electrochemical Soc., 141巻6号 1421～1431頁（1994）には、Tarasconらが炭酸リチウムまたは硝酸リチウムと電解二酸化マンガの混合物を800℃の空气中で24時間一次加熱を行う第1回目の熱処理を行い、その後この反応生成物をいったん室温まで冷却して粉碎し、得られた粉末を再び800℃の空气中で48時間の二次加熱処理を行うことによって目的物を得たことが記載されている。

【0007】しかしながら、この方法によると、一次加熱で得られた混合物を冷却した後、粉碎してから再度二次加熱を行う必要があるため、合成方法が複雑になるばかりか、製造コストが高くなるという問題点がある。

【0008】また、Solid State Ionics; 69巻 59～67頁（1994）には、R. J. Gummowらが化学二酸化マンガ（ $\gamma-MnO_2$ ）と水酸化リチウム一水塩（ $LiOH \cdot H_2O$ ）を金属元素比 Li/Mn が1/2、1.05/2、1.08/2、1.16/2になる配合割合で混合し、450℃の空气中で48時間熱処理した後、650℃で48時間熱処理することによって組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ （但し、前記 x は0、0.03、0.05、0.1である）で表されるスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物を合成したことが記載されている。前記文献には、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ （但し、前記 x は0.22、0.29である）で表されるスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物を合成するには、 $\gamma-MnO_2$ と $LiOH \cdot H_2O$ を金属元素比 Li/Mn が1.37/2、1.51/2になる配合割合で混合し、450℃の空气中で96時間熱処理する必要があることが開示され

ている。

【0009】しかしながら、前述したような方法によると、これらスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物を合成するのに最低でも96時間という長時間を要し、製造コストが高くなるという問題点がある。

【0010】一方、第33回電池討論会講演要旨集の27～28頁(1992)には、 Mn_2O_3 と Li_2CO_3 と金属(M)とを混合して大気中において650℃で6時間加熱した後、850℃で24時間加熱することによって組成式が $LiMn_{2-x}M_xO_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物が得られることが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム塩とマンガン塩との配合比が理論値を外れた Li 過多になった際のリチウムマンガンスピネルの合成を簡単に、かつ短時間で行うことができ、高容量なリチウム二次電池の製造方法を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、スピネル型の結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物を含む正極と、負極と、非水電解液とを具備し、前記正極と前記負極間におけるリチウムイオンの挿入・離脱によって充放電を行うリチウム二次電池の製造方法において、前記正極のリチウムマンガン複合酸化物は、リチウム塩およびマンガン塩を490～550℃の範囲内の温度に保持した後、焼成することにより合成されることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るリチウム二次電池(例えばコイン形リチウム二次電池)を図1を参照して説明する。

【0014】例えばステンレス鋼からなる正極缶1には、正極集電体2を介してペレット状の正極3が収納されている。セパレータ4は、前記正極3上に配置されている。ペレット状の負極5は、前記セパレータ4上に配置されている。負極集電体6(例えば、ニッケル製エキスパンドメタルなど)は、前記負極5上に配置されている。例えばステンレス鋼からなる負極缶7は、前記正極缶1の開口部に絶縁バックリング8を介して取り付けられている。リチウムイオン伝導性電解液は、前記正極3、前記負極5及び前記セパレータ4に含浸されている。

【0015】次に、前記正極3、前記負極5、前記セパレータ4及び前記リチウムイオン伝導性電解液について説明する。

【0016】1)ペレット状正極3

前記正極3は、結晶構造がスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物を含む。

【0017】前記リチウムマンガン複合酸化物は、リチウム塩及びマンガン塩を490～550℃の範囲内の温

度に保持した後、焼成することによって合成される。

【0018】前記リチウム塩としては、前記範囲内の温度に保持された際に一部又は全部がマンガン塩と反応するものが好ましい。かかるリチウム塩としては、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物および硝酸リチウム水和物等を挙げることができる。前記リチウム塩は、単独で使用してもこれら2種以上を混合しても良い。

【0019】前記リチウム塩には、種々の粒径や比表面積を有するものを用いることができる。ただし、前記リチウム塩と前記マンガン塩とを乾式にて混合する場合には、前記マンガン塩よりも粒径が小さいものを用いるのが好ましい。マンガン塩よりも粒径が小さいリチウム塩を用いると、前記マンガン塩に対して前記リチウム塩が均一に分散され易くなるため、合成時間を短縮することができる。

【0020】前記マンガン塩としては、前記範囲内の温度に保持された際にリチウム塩と反応しやすいものが好ましい。かかるマンガン塩としては、例えば、電解二酸化マンガン(EMD)、化学二酸化マンガン(CMD)、三酸化二マンガン(Mn_2O_3)、炭酸マンガ、硝酸マンガ、水酸化マンガおよびシュウ酸マンガ等を挙げることができる。前記マンガン塩は、単独で使用してもこれら2種以上を混合しても良い。

【0021】前記マンガン塩の粒径は、50μm以下にすることが好ましい。50μmよりも大きいマンガン塩粒子を用いると、マンガン塩とリチウム塩との反応速度が低下する恐れがある。

【0022】前記マンガン塩の比表面積は、5m²/g以上にすることが好ましい。前記比表面積が5m²/g未満にすると、マンガン塩とリチウム塩との反応速度が低下する恐れがある。

【0023】前記リチウム塩と前記マンガン塩は、これらの塩を酸化リチウム(Li_2O)、二酸化マンガ(MnO_2)にそれぞれ換算した際のモル比 Li_2O/MnO_2 が1/4よりも大きく、かつ1.3/4以下になるように配合することが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記モル比 Li_2O/MnO_2 が1/4、つまり理論値である場合に本発明の製造方法を適用すると、合成方法が反って複雑になる恐れがある。一方、前記モル比 Li_2O/MnO_2 が1.30/4を越えると、リチウムがリチウムマンガスピネルに固溶しきれず、 Li_2MnO_4 が第2成分として生成するため、正極の充放電容量が低下する恐れがある。より好ましいモル比 Li_2O/MnO_2 は1.05/4～1.25/4の範囲である。リチウム塩とマンガン塩をこれらの酸化物換算のモル比 Li_2O/MnO_2 が1/4よりも大きく、かつ1.3/4以下になるように配合し、これらの塩を前記範囲の温度に保持した後、焼成することによって、 $Li_xMn_yO_z$ で表され、かつ金属

元素比 $x:y$ が $1:2$ の定比組成よりも Li が過剰である組成を有し、結晶構造がスピネル型のリチウムマンガ複合酸化物を合成できる。

【0024】前記リチウム塩およびマンガ塩を前記範囲内の温度に保持する前処理工程を行うのは次のような理由によるものである。前記前処理の温度が前記範囲を外れると、前記リチウム塩が前記マンガ塩に対して均一に熱拡散せず、その後に行われる焼成において第2成分として Li 、 MnO_2 が生成する。特に、前記マンガ塩として電解二酸化マンガや化学二酸化マンガを用いる場合には、前記前処理が前記温度範囲より高い場合は二酸化マンガが分解して Mn_2O_3 となると共に Mn_2O_3 の焼結反応が進む結果、粒径の大きい Mn_2O_3 が生成し、マンガ塩に対するリチウム塩の分布の偏りがより顕著になる。より好ましい前処理の温度は、 $490\sim520^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0025】リチウム塩及びマンガ塩に施される前処理は、これらの塩を前記温度範囲内の一定温度に保持することによって行っても良いが、前記塩を前記温度範囲内で段階的あるいは連続的に昇温させながら保持することによって行っても良い。中でも、前処理は、リチウム塩及びマンガ塩を前記範囲内の一定温度に保持することによって行うことが好ましい。

【0026】前記前処理行程は、空気雰囲気下ないし酸素ガス雰囲気下において行うことが好ましい。

【0027】前記前処理行程は、 $5\sim72$ 時間行うことが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記処理時間を5時間未満にすると、リチウム塩をマンガ塩に対して均一に熱拡散させることが困難になる恐れがある。一方、前記前処理時間が72時間を越えると、合成時間が長くなり、製造コストが高くなる恐れがある。より好ましい処理時間は、 $6\sim48$ 時間の範囲である。

【0028】前記焼成は、 $750\sim850^\circ\text{C}$ の空気雰囲気中にて行うことが好ましい。焼成温度が前記範囲を外れると、スピネル型のリチウムマンガ複合酸化物を合成するのが困難になる恐れがある。

【0029】焼成時間は、 $10\sim48$ 時間の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記焼成時間を10時間未満にすると、 $LiMn_2O_4$ の生成量が低減する恐れがある。一方、前記前処理時間が48時間を越えると、合成時間が長くなり、製造コストが高くなる恐れがある。

【0030】前記正極3は、例えば、前記方法で合成されたスピネル型のリチウムマンガ複合酸化物、導電性材料及び結着剤を混練し、これを加圧成形でペレット状にすることにより作製される。

【0031】前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック（例えばアセチレンブラックなど）、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0032】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル、アクリル酸又はメタアクリル酸のいずれか一方とアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルのいずれか一方との共重合体、アクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルのいずれか一方と他のモノマーとの共重合体等を挙げることができる。

【0033】2) ペレット状負極5

この負極ペレット5は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含む。

【0034】前記負極ペレット5は、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料と結着剤とを混練し、これを加圧成形によりペレット状にすることによって作製される。

【0035】前記リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、コークス、炭素繊維などを空気中またはアルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、 $500^\circ\text{C}\sim3000^\circ\text{C}$ の温度で熱処理したものをを用いるのが好ましい。

【0036】前記結着剤としては、例えば、ブタジエンスチレンラバー等を用いることができる。

【0037】前記負極には電解含浸法によってリチウムイオンを含有させても良い。このような負極は、電池電圧が約 $3.0\sim3.5\text{V}$ に設定されたリチウム二次電池を提供することができる。なお、前記電解含浸法は、コイン形リチウム二次電池の容器内に前記負極を金属リチウム板と接触させた状態で組み込み、この二次電池に貯蔵エージングを施すことによって前記負極の炭素質材料にリチウムイオンを吸蔵させる方法をいう。

【0038】3) セバレータ4

このセバレータ4としては、例えば、ポリオレフィン繊維製不織布や、ポリオレフィン繊維製多孔膜などを挙げることができる。前記ポリオレフィン繊維としては、例えば、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維などを挙げることができる。

【0039】4) 非水電解液

この電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0040】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチ

10

20

30

40

50

ルカーボネート(MEC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシメタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0041】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)等のリチウム塩を挙げることができる。

【0042】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5mol/l～1.5mol/lとすることが望ましい。

【0043】なお、前記二次電池において前記非水電解液と前記セパレータ4を用いる代りにセパレータ兼ねるリチウムイオン伝導性固体電解質を用いることができる。かかる固体電解質としては、例えば、リチウム塩を複合化させた高分子化合物からなる高分子固体電解質(ポリマー)等を挙げることができる。

【0044】また、本発明に係る製造方法は、リチウムマンガン複合酸化物を含むベレットからなる正極を備えたリチウム二次電池の他に、前記複合酸化物および結着剤を含む懸濁液が集電体に担持された構造を有する正極を備えたリチウム二次電池にも同様に適用することができる。

【0045】本発明のリチウム二次電池の製造方法によれば、リチウム塩及びマンガン塩を490～550℃の範囲内の温度に保持した後、焼成することによって結晶構造がスピネル型のリチウムマンガンスピネルからなるリチウムマンガン複合酸化物を合成する。リチウム塩とマンガン塩を焼成する前に前記範囲内の温度に保持することによって、前記リチウム塩を前記マンガン塩に対して均一に熱拡散させることができるため、結晶構造がスピネル型のリチウムマンガンスピネルを短時間で合成できる。従って、リチウム塩とマンガン塩との配合割合が理論値を外れる場合にも簡単に、かつ短時間で前記リチウムマンガンスピネルを合成することができるため、高容量なリチウム二次電池を簡単に製造できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0047】実施例1

それぞれ酸化物換算でのLi、O:MnO₂のモル組成比が1.10:4.00となるようにLi、O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入し

て空気雰囲気中で500℃まで約2時間で昇温し500℃で24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間で昇温し、800℃で24時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0048】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuK α 線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角2 θ が10度～90度の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属した。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数aは面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出してa=8.22オングストロームが得られた。

【0049】このリチウムマンガンスピネルを80重量%と、導電材としてアセチレンブラックを17重量%と、結着剤としてテフロン粉末を3重量%とを自動乳鉢中で15分間混練した後、ロールで厚さ250 μ mのシート状に圧延し、チタンメッシュに圧着させた。これにチタンリードを取り付けることによって正極を作製した。

【0050】実施例2

それぞれ酸化物換算でのLi、O:MnO₂のモル組成比が1.20:4.00となるようにLi、O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入して空気雰囲気中で500℃まで約2時間で昇温し500℃で48時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.2時間で昇温し、800℃で24時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0051】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuK α 線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角2 θ が10度～90度の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属した。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数aは面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出してa=8.21オングストロームが得られた。

【0052】このリチウムマンガンスピネルから実施例1と同様な方法によって正極を作製した。

【0053】実施例3

それぞれ酸化物換算でのLi、O:MnO₂のモル組成比が1.25:4.00となるようにLi、O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入して空気雰囲気中で520℃まで約2.1時間で昇温し52

0℃で10時間保持した。ひきつづき、850℃まで1.3時間で昇温し、850℃で48時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0054】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuKアルファ線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角 2θ が10度～90度の範囲で測定された全てのX線回折ピークが立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属した。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数 a は面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出して $a=8.20$ オングストロームが得られた。

【0055】このリチウムマンガンスピネルから実施例1と同様な方法によって正極を作製した。

【0056】比較例1

それぞれ酸化物換算でのLi, O:MnO₂のモル組成比が1.20:4.00となるようにLi, O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入して空気雰囲気中で650℃まで約2.6時間で昇温し650℃で6時間保持した。ひきつづき、800℃まで0.6時間で昇温し、800℃で24時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0057】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuKアルファ線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角 2θ が10度～90度の範囲で測定されたX線回折ピークの大半が立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属することが認められたものの、Li, MnO₂に帰属するわずかな回折ピークが認められ、生成物はリチウムマンガンスピネルとLi, MnO₂の2相の複合酸化物からなる混合物であることがわかった。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数 a は面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出して $a=8.23$ オングストロームが得られた。

【0058】このリチウムマンガン複合酸化物から実施例1と同様な方法によって正極を作製した。

【0059】比較例2

それぞれ酸化物換算でのLi, O:MnO₂のモル組成比が1.10:4.00となるようにLi, O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入して空気雰囲気中で800℃まで1.2時間で昇温し、800℃で24時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0060】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuKアルファ線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角 2θ が10度～90度の範囲で測定されたX線回折ピークの大半が立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属することが認められたものの、Li, MnO₂に帰属するわずかな回折ピークが認められ、生成物はリチウムマンガンスピネルとLi, MnO₂の2相の複合酸化物からなる混合物であることがわかった。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数 a は面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出して $a=8.24$ オングストロームが得られた。

【0061】このリチウムマンガン複合酸化物から実施例1と同様な方法によって正極を作製した。

【0062】なお、前記2相の混合物である複合酸化物は、さらにアルミナ乳鉢にて30分間再粉碎を行い、再び800℃まで3.2時間で昇温し、800℃に48時間保持することによってX線回折ピークは全てリチウムマンガンスピネル化合物に帰属した。この複合酸化物の格子定数 a は $a=8.22$ オングストロームであった。

【0063】比較例3

それぞれ酸化物換算でのLi, O:MnO₂のモル組成比が1.20:4.00となるようにLi, O源の炭酸リチウム(Li₂CO₃)及び電解二酸化マンガン(MnO₂)を全量が10gとなるように秤量した後、アルミナ乳鉢で30分間粉碎混合を行い、混合粉末を得た。この粉末をアルミナ製ボートに充填し、電気炉に挿入して空気雰囲気中で400℃まで約1.6時間で昇温し400℃で24時間保持した。ひきつづき、800℃まで1.6時間で昇温し、800℃で24時間保持した後、毎時250℃の冷却速度で冷却し、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0064】得られたリチウムマンガン複合酸化物をCuKアルファ線を用いたX線回折試験で解析したところ、回折角 2θ が10度～90度の範囲で測定されたX線回折ピークの大半が立方晶の結晶構造を持つリチウムマンガンスピネルのX線回折ピークに帰属することが認められたものの、Li, MnO₂に帰属するわずかな回折ピークが認められ、生成物はリチウムマンガンスピネルとLi, MnO₂の2相の複合酸化物からなる混合物であることがわかった。また、リチウムマンガンスピネルの格子定数 a は面指数が(511)で示されるX線回折ピークより高角度側で算出して $a=8.23$ オングストロームが得られた。

【0065】このリチウムマンガン複合酸化物から実施例1と同様な方法によって正極を作製した。

【0066】得られた実施例1～3および比較例1～3の正極を用いて以下に説明する単極セル評価試験を行った。

【0067】すなわち、ステンレスメッシュにリチウム

箔を埋め込み、ステンレスリードを取り付けることによって負極と参照電極を作製した。エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）が体積比1：1で混合された非水溶媒に濃度が1mol/lになるようにLiPF₆を溶解して非水電解液を調製した。前記非水電解液中に各正極、負極および参照電極を浸漬*

※して、充放電の電流密度を1mA/cm²にし、3.0～4.3Vの電圧範囲で充放電を行い、初充電後の放電容量を測定し、その結果を下記表1に示す。

【0068】

【表1】

	モル比 (Li ₂ O/MnO ₂)	前処理温度 (℃)	焼成温度 (℃)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1.10/4.00	500	800	101
実施例2	1.20/4.00	500	800	95
実施例3	1.25/4.00	520	850	92
比較例1	1.20/4.00	650	800	80
比較例2	1.10/4.00	実施しない	800	90
比較例3	1.20/4.00	400	800	85

表1から明らかなように、リチウム塩とマンガン塩を490～550℃の範囲内の温度に保持した後、焼成することによって合成されたリチウムマンガン複合酸化物を含む実施例1～3の正極は、初充電後の放電容量が高いことがわかる。これに対し、リチウム塩とマンガン塩を650℃に保持した後、焼成することによって合成されたリチウムマンガン複合酸化物を含む比較例1の正極と、リチウム塩とマンガン塩を前処理せずに焼成することによって合成されたリチウムマンガン複合酸化物を含む比較例2の正極と、リチウム塩とマンガン塩を400℃に保持した後、焼成することによって合成されたリチウムマンガン複合酸化物を含む比較例3の正極は、Li、MnO₂を含み、実施例1～3に比較して放電容量が低いことがわかる。

【0069】従って、実施例1～3の正極をリチウム二※

※次電池に組み込むと、高容量なリチウム二次電池を実現できる。

20 【0070】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のリチウム二次電池の製造方法によれば、リチウムとマンガンの金属元素比Li：Mnが1：2よりもLi過剰になった組成でスピネル型の結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物の合成を簡単に、かつ短時間で行うことができ、高容量化を図ることができる等の顕著な効果を奏する。

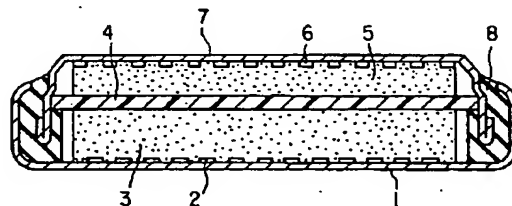
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法で製造されたコイン形リチウム二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

1…正極缶、3…正極、4…セパレータ、5…負極、7…負極缶、8…絶縁パッキング。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 慎一

東京都品川区南品川3丁目4番10号東芝電池株式会社内